P30910
(1868) 1

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

# SYNTHÈSES

DE

# PHARMACIE ET DE CHIMIE

Présentées et soutenues à l'École supérieure de Pharmacie,

Pour obtenir le titre de pharmacien de  $4^{\circ\circ}$  classe,

PAR ALBERT BESSON

Né à Libourne (Gironde).

DISSERTATION

SUR LE ZINC



1-8

PARIS

A. PARENT, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE 31, RUE MONSBER-LE-PRINCE, 31

868



# SYNTHÈSES

DE

# PHARMACIE ET DE CHIMIE

Présentées et soutenues à l'École supérieure de Pharmacie,

PAR ALBERT BESSON

Né à Libourne (Gironde).



#### PARIS

A. PARENT, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE 31, aue monsieur-le-prince. 31

# ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

#### ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, directeur,
Buigner, professeur titulaire,
Charin, professeur titulaire.

# PROFESSEUR HONORAIRE. M. CAVENTOU.

PROFESSEURS.		PROFESSEURS DÉLÉGUÉS.
MM. BUSSY  BERTHELOT LECANU CHEVALLIER CHATIN A. MILNE-EDWARDS N BUIGNET	Chimie inorganique. Chimie organique. Pharmacie. Botanique. Zoologie. Toxicologie. Physique.	PACULTÉ DE MÉDEGINE  MM. BOUCHARDAT. RÉGNAULD.
PLANCHON	Histoire naturelle des médicaments.	

### AGRÉGÉS

MM.	Lutz.	MM. GRASSI.	
	L. Soubeiran.	BAUDRIMONT.	
	Втенв.	Ducom.	
	Rouse		

Nota.—L'Ecole ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les acudidats.

A LA MÉMOIRE

# DE MON FRÈRE

# A MON PÈRE

# A MA MÈRE

A MON GRAND-PÈRE

A MES PARENTS

# A M. ET MMR GIRAUD

Recevez, chers amis, mes remerciements sincères pour la franche amitié que vous n'avez jamais cessé de me témoigner.

A MES AMIS



# **ZINC** $(Z_n = 406,50)$



#### HISTORIQUE.

Le zinc n'était pas connu des ancieus; cependant ils employaient la calamine pour la fabrication du laiton. Les premières notious sur l'existence du zinc remontent au xu° siècle; on le connaissait alors sous le nom de speltrum, d'étain des Indes, car, dans le principe, c'étaient les Indes qui nous le fournissaient. Paracelse paraît être le premier chimiste qui ait décrit le zinc comme un métal particulier.

L'exploitation du zinc, en Chine, remonte à une époque fort reculée; c'est seulement vers le milieu du siècle dernier que les chimistes ont fait connaître un procédé propre à l'exploitation des mines d'Europe. Ce procédé, connu sons le nom de distillation per ascensum, est encore en usage en Silésie. Le procédé chinois, ou distillation per descensum, est adopté depuis longtemps en Angleterre.

# Propriétés.

Le zinc est solide, d'un blanc bleuâtre et d'une texture lamellense. Le zinc fondu a une densité de 6,862; celle du zinc laminé est de 7,215.

Le zinc a une mollesse particulière; il adhère à la lime, propriété qu'on exprime en disant qu'il graisse la lime. Il est peu sonore. Lorsqu'il est pur, il est malléable à froid et se laise réduire en lames minces qui ne se fendillent pas sur les bords; le zinc contenant des métaux étrangers est bieu moins malléable que le zinc pur. A la température de 205° le zinc devient cassant, et on utilise cette propriété pour le réduire facilement en poudre.

Le zinc a peu de téuacité; un fil de 2 millimètres rompt sous un poids de 12 kilogrammes.

Le zinc entre en fusion à la température de 412°; si on le laisse refroidir tranquillement, il cristallise en prismes à base hexagonale. Le zinc est dimorphe, car il peut cristalliser dans un autre système cristallin et affecter la forme de dodécaèdres rhomboïdaux.

On peut facilement réduire le zinc en grenailles en le fondant et le laissant tomber d'une certaine hauteur dans de l'eau.

Le zinc est volatil et distille au rouge-blanc; refroidi lentement ou en condensant ses vapeurs, il cristallise. Cette distillation peut s'opérer dans une cornue en terre; pour éviter que le col de la cornue ne s'obstrue, on a soin de faire tomber de temps en temps le zinc condensé dans le col au moyen d'une tige de fer.

A la température ordinaire le zinc n'est pas altéré dans l'air sec, mais il l'est facilement dans l'air humide; exposé à l'humidité il se couvre, en effet, d'une couche d'oxyde de zinc, en partie carbonatée, qui préserve le reste du métal d'une altération subséquente; chauffé au contact de l'air il s'enflamme rapidement et brûle avec une grande vivacité. Cette combustion du zinc produit une flamme blanche d'un éclat très-intense dù à la présence d'une partie solide et fixe, l'oxyde de zinc; les parois du creuset dans lequel on fait cette opération se recouvrent bientôt de flocons lanugineux d'oxyde de zinc.

Le zinc, de mème que le fer et de mème que tous les métaux de la section à laquelle il appartient, décompose l'eau au rouge en donnant de l'hydrogène et de l'oxyde de zinc. A froid, sous l'influence des acides les plus faibles, il la décompose aussi en produisant de l'hydrogène: Zu + SO³, HO = ZnO, SO³, + H. (Préparation de l'hydrogène.)

Le zinc pur se dissout bien plu; lentement dans les acides que le zine du commerce; le premier n'est attaque quelquefois qu'au boude quelques jours, tandis que le second est attaqué presque instant tanément. Ce fait, observé d'abord par Proust, a été particulièrement étudié par M. de la Rive, qui s'est assuré, par de nombreuses expériences, que le zine du commerce doit son action si énergique sur les acides à la présence des métaux étrangers qui l'accompagnent toujours. M. de la Rive admet que le zinc du commerce, constituant en quelque sorte un élément de pile par suite de son union avec des métaux hétérogènes. l'énergie plus ou moins grande avec laquelle il décompose l'eau dépend d'un effet galvanique. Le zinc amalgamé possède les mêmes propriétés que le zinc pur. Le zinc pur est vivement attaqué si on le met en contact avec une lame de platine ou de cuivre dans un mélange d'eau et d'acide sulfurique. Le zinc amalgamé, de même que le zinc pur, n'est attaqué qu'autant qu'il se trouve en contact avec un fil de cuivre ou de platine plongeant dans une dissolution acidulée, c'està-dire qu'autant qu'il fait partie d'un couple en activité.

Cette propriété a été appliquée à la fabrication des piles électriques par M. Kemp, qui a imaginé d'amalgamer le zinc de chaque couple; il résulte de cette amalgamation que tant que le circuit n'est pas fermé, c'est-à-dire tant qu'il n'y a pas courant, le zinc n'est pas attaqué. Le zinc amalgamé présente, en outre, l'avantage de donner un courant plus régulier et plus intense pour la même quantité de métal dissoute.

Les hydrates de potasse, de soude dissolvent le zinc sous l'influence de la chaleur en formant des zincates alcalins (ZnO.MO) et en dégageant de l'hydrogène.

Le zinc précipite de leurs dissolutions un grand nombre de métaux, tels que le fer, le cuivre, le plomb. L'arbre de Saturne s'obtient en précipitant le plomb de ses dissolutions au moyen d'une lame de zine.

#### PRÉPARATION DU ZINC PUR.

Le zinc du commerce n'est jamais pur ; il contient toujours des métaux étrangers tels que le plomb, le fer, le cadmium et l'arsenic. Le zinc de France est celui qui contient la plus forte proportion d'arsenic. La distillation ne prive pas le zinc de tous les métaux avec lesquels il est allié; le zinc distillé contient toujours de l'arsenic. Pour le débarrasser de l'arsenic et des métaux qu'il contient, on le fait chauffer avec 1/5 de son poids d'azotate de potasse, qui oxyde une partie du zinc et fait passer l'arsenic à l'état d'arséniate de potasse. On traite la masse par l'eau qui dissout les composés solubles et l'on dissout le zinc dans de l'acide sulfurique faible; le plomb passe à l'état de sulfate de plomb insoluble. Le cuivre peut être précipité à l'état de sulfare au moyen de l'acide sulfhydrique; il reste alors du sulfate de zinc que l'on précipite par un carbonate alcalin; le carbonate de zinc est ensuite réduit par le charbon.

Le zinc ainsi préparé est pur; cependant lorsqu'il est destiné à des recherches toxicologiques et principalement à la recherche de l'arsenic, il est prudent d'en traiter une certaine quantité par l'acide sulfurique et de vérifier, au moyen de l'appareil de Marsh. la pureté du gaz hydrogène obtenu; sans cette précaution on serait exposé à de graves erreurs.

#### ANALYSE DU ZINC DU COMMERCE.

Pour analyser le zinc du commerce, on le dissout dans l'acide sulfurique faible, et on dirige le gaz qui se dégage à travers une solution de sulfate de cuivre: il s'y forme un dépôt d'arséniure accuivre, qui sert à doser l'arsenie; le résidu noir qui reste après la dissolution contient le cuivre et le plomb. La dissolution, traitée par l'acide sulfhydrique, laisse déposer le sulfure de cadmium. On porte ensuite le fer à l'état de peroxyde, au moyen du chlore ou de l'acide azotique; on sépare enfin le zinc et le fer, qui restent en dissolution au moyen de l'ammoniaque en excès, qui précipite le peroxyde de fer et redissout l'oxyde de zinc; l'étain, s'il y en a, se dose à part au moyen de l'acide azotique, qui dissout tous les autres métaux et qui précipite l'étain à l'état d'acide stannique.

#### DISAGES DU ZINC.

Les usages du zinc sont fort nombreux. Outre qu'il est employé directement à l'état de métal dans beaucoup de circonstances, il fait partie d'un grand nombre d'alliages. Il entre dans la composition du laiton et du maillechort en assez forte proportion. On l'emploie depuis quelque temps dans la fabrication de certains alliages qui sont recommandés pour le doublage des navires. En effet, on a démontré expérimentalement qu'un alliage composé de 25,40 de cuivre et de 74,60 de zinc mis en contact avec de la fonte, protége non-sculement celle-ci contre l'action corrosive de l'eau de mer, mais l'alliage lui-même n'est pas attaqué dans ces circonstances. Le zinc est employé à fabriquer des tuyaux de conduite, des toitures; le zinc, en effet, s'oxyde assez lentement à l'air humide, et la couche d'oxyde qui se forme préserve le reste du métal. C'est la couverture la plus légère qu'on puisse employer; elle coûte à peu près le même prix qu'une couverture en ardoises. Les toitures en zinc ont donc de grands avantages; cependant, en raison de sa combustibilité, on doit exclure le zinc de tous les monuments surmontés d'un comble en bois, car non-sculement en brûlant il propagerait l'incendie sur tous les points avec lesquels il est en contact, mais, comme il lance des parties enslammées, l'incendie pourrait être porté à distance.

Une condition indispensable pour la conservation des toitures en zinc, c'est la suppression des clous et des sondures extérieures. Les feuilles de zinc qui recouvrent un édifice doivent être simplement agrafées de manière à laisser libres les mouvements de contraction et de dilatation dus aux variations de température.

Il ne serait pas prudent d'employer le zinc à la fabrication des ustensiles de cuisine, en raison de l'action dissolvante que les acides et les sels exercent sur leur surface oxydée.

Le zinc est encore employé en grande quantité pour la construction des piles et la fabrication du fer galvanisé. Pour galvaniser une lame de fer, on la décape avec soin, on la saupoudre de sel ammoniaque et on la plonge dans un bain de zinc recouvert de ce même sol

Le décapage s'obtient en immergeant le fer pendant quinze à vingt heures dans de l'eau contenant t centième d'acide sulfurique. Le sel ammoniaque sert à entretenir le décapage en changeant en chlorure tout l'oxyde qui se formerait pendant l'opération. Cette galvanisation du fer présente de grands avantages, car si le fer vient à être mis à nu, l'oxygène de l'air oxydera le zine et laissera le fer intact; le fer galvanisé par cette raison seule qu'il est inoxydable, présente des conditions de durée difficiles à méconnaître. Il doit cette inoxydabilité à une influence galvanique. Le zine en effet est plus électro-positif que le fer; mis en contact avec celui-ci, il forme un couple dont il est l'élément électro-positif: l'oxygène qui agira sur ce couple se portera donc sur ce dernier élément sans atteindre l'autre.

La méthode dont je viens de parler n'est pas la seule que l'on emploie pour recouvrir le fer d'une couche de zine; on arrive au même but par un procédé galvanique semblable à celui que l'on emploie pour la dorure et l'argenture.

Voilà quels sont à peu près tous les usages du zinc. Depuis quelques années l'exploitation des mines de zinc a pris une grande extension; on doit la rapporter à la grande quantité de zinc que l'on consomme pour la fabrication de l'oxyde de zinc, qui a remplacé avec avantage la céruse dans la peinture.

#### COMBINAISONS DU ZINC AVEC L'OXYGÈNE

### SOUS-OXYDE DE ZINC (Zn2O).

Ce corps est d'un gris noirâtre; il se décompose sous l'influence des acides en protoxyde ZuO qui se dissout, et en zinc métallique. Ce sous-oxyde se forme à la surface du zinc qui est exposé à l'air et produit une sorte de vernis, dont la quantité n'augmente pas avec le temps. Sous ce rapport, le zinc diffère beaucoup du fer, dont l'oxyde forme avec le fer un élément de pile qui décompose l'eau et détermine l'oxydation rapide du métal.

#### PROTOXYDE DE ZINC (ZnO).

Le protoxyde de zinc était connu autrefois sous les noms de nihilum album, lana philosophica, fleurs de zinc, pompholix, etc.

Propriétés de l'oxyde de zinc. — L'oxyde de zinc est blanc; la chaleur le fait passer du blanc au jaune pâle, il redevient blanc par le refroidissement; il est insipide, inodore, infusible et indécomposable par la chaleur; il est facilement réduit par le charbon à la chaleur rouge, en donnant de l'oxyde de carbone; il se réduit aisément aussi sous l'influence de l'hydrogène; il est insoluble dans l'eau; il absorbe assez rapidement l'acide carbonique contenu dans l'air et acquiert ainsi la propriété de faire effervescence avec les acides.

L'oxyde de zinc cristallisé s'obtient en soumettant le zinc à l'action de la vapeur d'eau; ses cristaux sont alors jaunâtres et présentent la forme de prismes courts à six pans.

L'oxyde de zine anhydre se dissout assez difficilement dans les

solutions alcalines, même concentrées; mais lorsqu'on le fond au creuset d'argent avec de la potasse ou de la soude, il forme avec ces bases des combinaisons solubles, de véritables sels en un mot, dans lesquels il joue le rôle d'acide.

Etat naturel. — L'oxyde de zine anhydre se rencontre dans la nature; il est ordinairement coloré en rouge par 3 ou 4 centièmes de sesquioxyde de manganèse. On l'a trouvé dans plusieurs mines de ser aux Etats-Unis; eet oxyde de zine naturel est connu des minéralogistes sous les noms de: oxyde rouge de zine ou brucite; cette substance est en grains amorphes d'un rouge orangé. Elle est composée de:

Oxyde de zinc (Zn 0..... 88). Oxyde de manganèse (Mn<sup>2</sup>  $0^3$ ..... 12).

On trouve dans le même endroit un autre minéral d'un brun foncé appelé franklinite, qui contient de l'oxyde de zine, mais en faible quantité.

Quand on traite des minerais de fer qui contiennent du zinc, il se volatilise dans le haut du fourneau des fumées d'oxyde de zinc que l'on recueille et que l'on nomme: tuthie ou cadmie.

Ce produit est presque essentiellement composé d'oxyde de zinc mêlé à des traces d'oxydes de fer et de plomb.

Préparation de l'oxyde de zinc. — On prépare l'oxyde de zinc anhydre en chauffant le zinc au rouge vif dans un creuset ouvert ; une partie de l'oxyde s'échappe du creuset sous forme de flocons de filaments blancs doués d'une extrème légèreté. La plus grande partie de l'oxyde reste attachée au creuset ou à surface du métal.

On peut encore obtenir l'oxyde de zinc, en soumettant à la ealcination l'azotate ou le carbonate de zinc.

Falsifications de l'oxyde de zinc. — L'oxyde de zinc du commerce est quelquefois falsifié avec de la craie; dans ce cas, il fait effervescence avec les acides et la dissolution précipite en blanc par l'oxalate d'ammoniaque; on y mèle quelquefois de l'amidon; par cette addition il se boursoulle au feu, et par l'ébullition avec l'eau, il donne une liqueur qui se colore en bleu par l'iode.

Usage de l'oxyde de zinc. — L'oxyde de zinc est employé en pharmacie comme antispasmodique et pour combattre les affections nerveuses; il entre dans la composition de plusieurs pommades antiophthalmiques. On le recommande également comme siccatif pour les démangeaisons et pour guérir l'eczéma. Mais c'est surtout dans la peinture que l'on emploie de grandes quantités d'oxyde de zinc.

Je vais dire quelques mots de cette nouvelle industrie.

La préparation de l'oxyde de zine s'exécute depuis quelque temps sur une grande échelle par suite de la substitution de l'oxyde de zine ou carbonate de plomb dans la peinture. C'est en 1780 que Courtois, alors préparateur au laboratoire de l'Académie de Dijon, proposa cette substitution. En 1783, Guyton de Morveau établit dans une longue dissertation les avantages de la peinture au blanc de zine sous le rapport de l'hygiène comparativement avec la peinture à la céruse. Tous ces essais étaient tombés dans l'oubli, lorsque en 1849, M. Leclaire, entrepreneur de peinture, s'en occupa de nouveau et ent le bonheur de voir son entreprise couronnée de succès. C'est à cet habile industriel que revient la fondation de l'industrie du blanc de zine.

Cette industrie est remarquable par sa simplicité; l'oxydation du zinc s'accomplit dans quelques établissements sur le zinc fondu; dans d'autres, au contraire, on volatilise le zinc et il suffit d'ensfammer sa vapeur pour obtenir, dans un courant d'air, la poussière fine d'oxyde de zinc qui sorme le produit sabriqué. Ce blase de zinc ainsi obtenu est ensuite soumis à des lavages dans un but d'épuration.

La préparation des peintures à l'huile exige l'emploi d'huiles siceatives; l'huile d'eillettes pour les peintures très-blanches et l'huile de lin pour les peintures plus ou moins foncées; on est obligé de lithargirer ces huiles afin que la peinture soit sèche en deux ou trois jours. L'usage des huiles lithargirées pouvait laisser subsister dans les peintures à l'oxyde de zine une partie des effets insalubres dus à la présence de l'oxyde de plomb et l'inconvénient de se colorer en noir sous l'influence des émanations sulfhydriques. Il fallait donc rendre les huiles siceatives sans y faire entrer d'oxyde de plomb; M. Leclaire a résolu ce problème; pour rendre les huiles siceatives il les fait bouillir pendant huit à dix heures avec du bioxyde de manganèse; l'emploi de ce dernier a le double avantage d'être plus économique et de ne présenter aucun danger.

La peinture au blane de zine coûte plus cher à poids égal que la peinture à la céruse; mais, en revanche, l'oxyde de zine possède un pouvoir couvrant bien plus considérable que le carbonate de plomb. 100 kilogrammes de blane de zine couvrent la même surface que 130 kilogrammes de céruse; il y a done compensation; mais en dehors de cela, la peinture au blane de zine présente de grands avantages.

Un de ces principaux avantages réside dans la salubrité de l'air des ateliers où l'on fabrique les nouveaux produits, où les peintres emploient ces préparations; il faudrait du moins un grand excès d'oxyde de zine pour produire quelque effet nuisible à la santé. La substitution de l'oxyde de zine à la céruse, dans la fabrication des cartes glacées ou cartonnages, a été très-utile. Ces divers objets ne présentent pas les dangers d'empoisonnement auxquels étaient exposés les enfants qui portent machinalement ces objets à la bouche.

Dans certaines circonstances les couleurs au blanc de zine ne

peuvent manquer de l'emporter encore sur les couleurs à la céruse surtout dans les laboratoires, les amphithéâtres, les maisons de bains sulfureux, les appartements exposés soit aux fuites accidentelles du gaz, soit aux émanations, même passagères, des fosses d'aisances; dans toutes ces circonstances les peintures à la céruse peuvent être rapidement et complétement altérées, car le carbonate de plomb se transforme rapidement en sulfure de plomb noir, taudis que, sous les mêmes influences, les peintures au blanc de zinc conservent leur blancheur et leurs nuances primitives.

# Hydrate d'oxyde de zinc (ZnO,HO).

L'hydrate d'oxyde de zinc est blanc; on l'obtient en versant de la potasse dans une dissolution d'un sel de zinc; on doit éviter d'ajouter un excès d'aleali qui dissoudrait l'hydrate d'oxyde de zinc. Ce corps a pour formule ZnO,HO, lorsqu'il a été désséché; il se dissout très-facilement dans les solutions alealines même étendues immédiatement après sa précipitation; mais une dessiceation à la température ordinaire lui enlève cette propriété, et alors il ne se dissout plus dans les alealis que sous l'influence de la chaleur.

L'hydrate d'oxyde de zinc est soluble dans la potasse, la soude et l'ammoniaque et forme de véritables sels qui portent le nom de zincates. Lorsqu'on met en contact du fer, du zinc et de la potasse, il se dégage de l'hydrogène et il se dépose sur les parois du vase des cristaux incolores qui ont pour formule: ZnO,HO; le zinc seul se dissout dans cette opération.

On obtient encore l'hydrate d'oxyde de zinc en dissolvant l'oxyde de zinc dans l'ammoniaque; cette dissolution évaporée dans le vide laisse dégager l'ammoniaque, et l'hydrate de zinc se dépose.

### Bioxyde de zinc (ZnO2).

Ce corps s'obtient en arrosant l'oxyde de zinc avec de l'eau oxygénée; le bioxyde de zinc est blanc; il perd son oxygène spontanément; les acides le décomposent en donnant naissance à des sels de protoxyde de zinc et à de l'oxygène.

### Caractères distinctifs des sels de zinc.

Le protoxyde de zine est le seul oxyde de ce métal qui forme des sels; le bioxyde de zine ne se combine pas avec les acides; ces derniers en effet le décomposent en protoxyde de zine et en oxygène.

Les sels de zinc sont incolores, d'une saveur styptique, amère et nauséabonde. Ils sont vénéneux, et comme l'émétique ils sont vomitifs à faible dose. Les sels de zinc étant vénéneux et le zinc s'oxydant facilement sous l'influence des matières organiques, on ne doit pas, pour cette raison, l'employer à la fabrication des vases destinés à la préparation ou à la conservation des boissons et des aliments.

Les sels de zinc ont une réaction acide; ils ne sont précipités de leurs dissolutions par aucun métal; on les reconnaît aux caractères suivants:

Potasse, soude, ammoniaque. — Précipité blanc, gélatineux d'hydrate d'oxyde de zinc; le précipité est soluble dans un excès de réactif.

Carbonate de soude ou de potasse. — Précipité blanc de carbonate de zinc basique, insoluble dans un excès de réactif, soluble dans la potasse et l'ammoniaque. Ce précipité ne se forme pas quand la dissolution contient une grande quantité de sel ammoniaque, mais il reparaît par une ébullition prolongée.

Bicarbonate de soude ou de potasse. — La réaction est la même; on remarque seulement un dégagement d'acide carbonique.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité blanc soluble dans un excès de réactif.

Phosphate de soude. — Précipité blanc de phosphate de zinc, soluble dans les acides, ainsi que dans la potasse, la soude et l'ammoniaque.

Acide oxalique ou oxalate alcalin. — Avec ces réactifs et lorsque les liqueurs sont étendues, il se forme, mais au bout de quelque temps seulement, un précipité blanc cristallin; ce précipité est soluble dans la potasse, l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique.

Ferrocyanure de potassium. — Précipité blanc insoluble dans les acides

Ferrieyanure de potassium. — Précipité jaune sale soluble dans l'acide chlorhydrique. Ce précipité est le seul composé coloré que les sels de zine forment avec les différents réactifs.

Noix de galle. - Pas de précipité.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité à moins que l'acide du sel ne soit peu énergique; ainsi l'acétate de zinc est complétement précipité par l'acide sulfhydrique.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité blanc de sulfure hydraté. Le précipité ne se forme pas dans une liqueur très-acide.

Chauffés au chalumeau sur un charbon à la flamme intérieure et avec addition de carbonate de soude, les sels de zinc donnent un petit grain métallique qui dégage des fumées blanches.

Le zinc contient presque toujours du fer qui entre en dissolution lorsqu'on traite le zinc du commerce par les acides; aussi les dissolutions de zinc précipitent-elles souvent en bleu par le ferro-cyanure de potassium. Pour obtenir un sel de zinc ne contenant pas de fer, il suffit de mettre le zinc divisé et en excès en contact avec de l'acide azotique étendu d'eau. Le zinc seul entre en dissolution, tandis que le fer reste en suspension dans la liqueur à l'état d'hydrate de sesquioxyde de fer.

Le zinc est ordinairement précipité de ses dissolutions au moyen

du carbonate de potasse, à l'état de carbonate de zinc, qu'on transforme en oxyde par la calcination

#### Chlorure de zinc (ZnCl).

Propriétés. — Le chlorure de zine est blane, très-styptique et capable à très-faible dosc d'exciter les vomissements; il ne s'obtient cristallisé qu'avec peine tant il est soluble; c'est un des sels les plus solubles que l'on connaisse. Il se dissout dans l'alcool anhydre et forme des aiguilles cristallines qui ont pour formule : (ZnCl)<sup>4</sup>, C<sup>4</sup>H<sup>6</sup>O<sup>2</sup>.

Sous l'influence de la chaleur, le chlorure de zinc peut éthérifier l'alcool en lui enlevant un équivalent d'eau.

Chauffé au contact de l'air, le chlorure de zinc anhydre perd du chlore et laisse de l'oxyde de zinc. Le chlorure hydraté dégage de l'acide chlorhydrique quand on le chauffe fortement et donne un résidu d'oxychlorure de zinc.

Le chlorure de zine dissout le cuivre et non l'argent; cette propriété pourrait être mise à profit dans l'industrie et l'analyse chimique.

Préparation. — Le chlorure de zinc s'obtient soit en faisant passer un courant de chlore sur du zinc chauffé au rouge, soit en dissolvant du zinc dans de l'acide chlorhydrique. On évapore la dissolution et on obtient le chlorure de zinc hydraté sous la forme d'une masse blanche et déliquescente, difficilement cristallisable, fusible et volatile, qu'on a désignée longtemps sous le nom de beurre de zinc.

Usages. — La propriété que possède le chlorure de zinc hydraté d'être fusible vers 100° et de ne se volatiliser qu'à une température rouge, fait quelquefois employer ce corps à la place des bains d'huile et d'alliages fusibles.

Le chlorure de zinc est employé en médecine comme caustique : c'est, de tous les caustiques salins, celui qui donne l'eschare la mieux circonscrite. On s'en sert avec avantage pour cautériser les plaies cancéreuses.

Le chlorure de zinc forme trois combinaisons avec l'ammoniaque. Quand on verse de l'ammoniaque dans une solution chaude et concentrée de chlorure de zinc, de manière à dissoudre le précipité qui s'est formé, on obtient par le refroidissement des paillettes cristallines, douces au toucher et représentées par la formule : ZnCl.2Azil<sup>3</sup>-Ho.

Le chlorure de zinc se combine à équivalents égaux avec le chlorure de potassium. Ce composé peut être employé avec avantage en dissolution concentrée pour décaper les métaux. On l'obtient en mèlant les solutions de chlorure de zinc et de chlorure de potassium concentrant les liqueurs et laissant refroidir.

#### Oxychlorures de zinc.

L'oxyde et le chlorure de zinc forment, en s'unissant, plusieurs composés définis. Lorqu'on fait bouillir de la limaille de zinc avec du chlorure de zinc jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène, il se dépose une poudre blanche, dont la composition est représentée par la formule : ZnCl, (ZnO)<sup>3</sup>, 4HO.

Ce composé s'obtient encore en précipitant le chlorure de zinc par un alcali.

Il existe encore un oxychlorure obtenu en précipitant le chlorure de zinc par un léger excès d'ammoniaque. Ce composé a pour formule : ZnCl<sub>2</sub>(ZnO)<sup>6</sup>,10HO.

Lechlorure de zinc associé à l'oxyde de zinc constitue une sorte de ciment d'une dureté remarquable. On a utilisé cette propriété pour fabriquer une sorte de peinture inaltérable. La facilité avec laquelle le ciment ou la peinture se solidifient ont rendu indispensable l'emploi de substances qui retardent la dessiccation. Tels sont le borax, le sel ammoniaque, le carbonate de soude.

Le ciment à l'oxychlorure de zinc est plus dur que le marbre; le froid et l'humidité ne l'entament point; il résiste à une chaleur de 300°, et les acides les plus énergiques l'attaquent à peine. On s'en sert pour sceller. On le prépare en délayant de l'oxyde de zinc dans du chlorure liquide marquant 50° à l'aréomètre Baumé, et auquel on ajoute 3 0/0 de borax ou de sel ammoniaque.

Pour préparer la peinture à l'oxychlorure de zinc, on ajoute à 2 litres de chlorure de zinc à 58° Baumé 5 litres d'eau tenant dissolution 1 0/0 de carbonate de soude, et on délaye dans ce liquide de l'oxyde de zinc jusqu'à ce que le mélange ait la consistance de la peinture à l'huile. Il fant avoir soin de n'en préparer que peu à la fois, car cette peinture, durcissant assez vite, ne pourrait plus être employée.

### Bromure de zinc (ZnBr).

Le bromure de zinc a une saveur astringente et sucrée; quoique déliquescent, il cristallise pourvu que la dissolution soit concentrée. On le prépare en faisant arriver des vapeurs de brome sur du zinc chauffé au rouge.

# Iodure de zinc (ZnI).

L'iodure de zinc prend naissance toutes les fois que l'on fait digérer du zinc en excès avec de l'iode et de l'eau. Sa dissolution est incolore, et, par l'évaporation, donne des cristaux dont la forme est dérivée du cube. L'iodure anhydre se sublime en aiguilles brillantes; chauffé en vase ouvert, il donne de l'iode et de l'oxyde de zinc. L'iodure de zinc. de même que le chlorure, forme plusieurs combinaisons avec l'ammoniaque.

# Cyanure de zinc (ZnCy).

Le eyanure de zinc est blanc, insoluble dans l'eau, et laisse, quand on le calcine, un résidu noir de carbure de zinc. On l'obtient par double décomposition au moyen du sulfate de zinc et du cyanure de potassium.

Le cyanure de zinc forme, avec la plupart des cyanures alcalins, des combinaisons solubles et cristallisables

#### Sulfure de zinc (ZnS). - Blende.

La préparation directe du sulfure de zinc anhydre au moyen du zinc et du soufre est une opération très-difficile; leur combinaison n'a lieu qu'à une température très-élevée, à tel point que le soufre distille sans attaquer le zinc. On a démontré cependant qu'on peut les combiner directement; mais le dégagement de chaleur est tellement fort que la masse fait explosion.

Le sulfure de zine hydraté s'obtient en versant un sulfure alcalin dans une solution d'un sel de zine ou bien en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'acétate de zine. Ce sulfure hydraté se présente sous la forme d'une poudre blanche inodore, insoluble dans l'eau.

On prépare ordinairement le sulfure de zinc anhydre en distillant, à plusieurs reprises, un mélange d'oxyde de zinc et de fleurs de soulre.

Le zinc détone quelquefois lorsqu'on le chauffe avec certains sulfures, tels que le cinabre et le persulfure de potassium.

Le sulfure de zinc anhydre, préparé artificiellement, est une pondre jaune beauconp plus difficile à fondre que le zinc; il se dissont à la longue, dans l'acide chlorhydrique, en domant naissance à un dégagement d'hydrogène sulfuré.

Le sulfure de zinc se combine avec les sulfures alcalins.

Etat naturel. — Le sulfure de zine se rencontre cristallisé dans la nature; il est très-souvent mélangé à du sulfure de plomb. Ses formes dérivent du système cubique et donnent, par le clivage, des tétradères, des octadères, etc. La couleur de la blende varie beaucoup; tantôt elle est jaune et transparente, tantôt rouge transparente, tantôt brune, cela dépend de la quantité plus ou moins grande de sulfure de fer qu'elle contient; elle est souvent cristallisée, quelquefois compacte ou lamelleuse.

La blende, soumise à l'action de l'air à une température élevée, se transforme en acide sulfureux et en oxyde de zinc, mais, ontre ces produits, il se forme une certaine quantité de sulfate de zinc; quand elle est pue, elle est lentement attaquée par l'acide chlorhydrique, mais quand elle est mêlée à du sulfate de fer, elle l'est trèsfacilement.

On reucontre rarement la blende à l'état de pureté; elle contient, en général, des sulfures de fer, de cuivre, de cadmium, d'arsenic, de l'alumine, de la silice, de la magnésie.

## Oxysulfures de zinc.

On rencontre dans la nature un oxysulfure de zine cristallisé (ZnO,4ZnS). On en rencontre aussi dans des produits métallurgiques.

On obtient un autre oxysulfure (ZnO,ZnS) en faisant passer un courant d'hydrogène see sur du sulfate de zine chauffé au rouge.

### Azotate de zinc (ZnO,AzO5,6HO).

L'action de l'acide azotique sur le zinc est très-vive. La température s'élève toujours beaucoup, même quand on emploie de l'acide azotique dilué. Le produit de cette combinaison est l'azotate de zinc qui, par évaporation de la liqueur, se dépose en cristaux qui ont la forme de prismes quadrilatères aplatis terminés par des pyramides. L'azotate de zinc est déliquescent, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; sous l'influence d'une légère chaleur, il perd trois équivalents d'eau et se décompose au rouge sombre, en laissant d'abord comme résidu du sous-azotate de zinc et en dernier lieu de l'oxyde pur.

L'azotate de zinc est sans usages; quand on veut l'obtenir exempt de fer, on traite le zinc du commerce par de l'acide azotique étendu et en quantité insuffisante pour attaquer tout le métal.

### Chlorate de zinc (Zno,ClO5).

Le chlorate de zinc est soluble dans l'eau et cristalise après évaporation jusqu'à consistance sirupeuse, en octaèdres aplatis, contenant six équivalents d'eau; il attire l'humidité de l'air et décrépite sur les charbons ardents.

Ce sel est soluble dans l'alcool. La meilleure manière de préparer le chlorate de zinc consiste à décomposer le carbonate par l'acide chlorique. On l'obtient encore en faisant passer un courant de chlore à travers un mélange d'oxyde de zinc et d'eau; mais par ce moyen on l'obtient mèlé à une certaine quantité de chlorure de zinc formé pendant l'opération et dout on ne peut le séparer.

Le sulfate de zine n'est autre chose que le vitriol blanc des anciens, qui, pendant longtemps, l'ont considéré comme un sulfate de fer modifié.

Le suffate de zinc est incolore; il cristallise en prismes transparents qui contiennent 43 pour 100 d'eau de cristallisation; le sulfate de zinc est amorphe avec le sulfate de magnésie. Lorsqu'on fait bouillir ce sel avec de l'alcool à 36°, il se déshydrate en partie et donne naissance à un sulfate qui contient 5 équivalents d'eau.

Le sulfate de zinc est soluble dans deux fois et demi son poids

d'eau à la température ordinaire et dans son propre poids d'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool.

Soumis à l'action du feu, le sulfate de zinc entre en fusion, perd son eau de critallisation et ensuite une partie de son acide à l'état d'acide sulfurique anhydre ou d'acide sulfureux et d'oxygène; il se change en un sulfate basique qu'une température rouge décompose en acide sulfureux, oxygène et oxyde de zinc.

L'hyrogène fait passer le sulfure de zinc à l'état d'oxysulfure. Calciné avec du charbon, le sulfate de zinc laisse distiller du zinc métallique.

Le sulfate de zinc produit des sels doubles avec les autres sulfates et principalement avec les sulfates de potasse, de magnésie, de fer.

Le sulfate de zinc prend naissauce toutes les fois que l'on prépare de l'hydrogène avec du zinc et de l'acide sulfurique.

Le sulfate de zinc se trouve en très-petite quantité, à l'état de dissolution dans les caux qui circulent dans les mines de zinc sulfuré, ou fixé aux parois des galeries. On l'a trouvé en aiguilles et eu stalactites fibreuses dans les mines de Shempitz en Hongrie.

Le sulfate de zinc du commerce est un produit artificiel; on le prépare par le grillage de la blende. Ce minerai, ainsi traité, s'oxyde en perdant une partie de son soufre; l'autre partie se convertit en acide sulfurique qui se combine avec l'oxyde formé. On sépare le sulfate de zinc par le lessivage et l'évaporation.

Ce sulfate de zine, ainsi préparé, contient toujours du sulfate de cuivre, de cadmium et surtout du sulfate de fer, dont laprésence est pernicieuse pour certaines applications.

Gay-Lussac a donné une méthode pour l'en débarasser. Pour cela on transforme le protoxyde de fer en peroxyde au moyen d'un courant de chlore que l'on fait passer dans la dissolution de sulfate de zinc; quand le chlore est en excès, on fait bouillir la liqueur avec des fleurs de zinc, le peroxyde de fer se précipite et l'oxyde de zinc prend sa place dans la liqueur; on filtre et on évapore. Le sulfate de zinc est alors tout à fait exempt de fer.

La ressemblance qui existe entre le sulfate de zinc et le sulfate de magnésie peut occasionner des méprises funestes; heureusement que l'action émétique du sulfate de zinc reud ces accidents rarement redoutables; en tout cas. le meilleur contre-poison est l'eau albumineuse, qui a la propriété de se combiner avec le sulfate de zinc et de donner un produit insoluble.

Le sulfate de zinc est employé dans quelques opérations de teinture: on l'emploie encore pour la conservation des pièces anatomiques.

Il est employé en médecine comme astriugent; on l'emploie rarement à l'intérieur; il est recommandé à l'extérieur en collyres, lotions et surtout en injections dans la gonorrhée. Autrefois, le sulfate de zine était assez employé à l'intérieur comme astringent, fébrifuge, antispasmodique et surtout émétique. Avant la connaissance de l'émétique et de l'ipéca, il les remplaçait comme vomitif.

On s'en sert aussi dans les établissements de bains de Paris pour désinfecter les bains sulfureux qui ont servi; on en met ordinairement 100 grammes par baignoire.

Sulfates de zinc basiques.

Il existe plusieurs sulfates de zinc basiques dans lesquels un épuivalent d'acide sulfurique est combiné avec 2, 3, 4, 5, 6 et 7 équivalents d'oxyde de zinc.

Ces sels basiques soumis à l'action d'une chaleur modérée perdent leur eau de combinaison; le résidu repris par l'eau donne une dissolution de sulfate neutre de zinc et un résidu d'oxyde.

Sulfite et hyposulfite de zinc.

L'acide sulfureux dissous attaque le zinc sans dégager de gaz et donne naissance à un mélange de sulfate et d'hyposulfate de zinc.

Besson.

MM. Fordos et Gelis ont particulièrement étudié cette action de l'acide sulfureux sur le zinc et ils ont démontré que l'acide sulfureux agit sur le zinc en présence de l'eau, comme les autres acides, l'eau est décomposée, l'oxygène se porte sur le métal pour former de l'oxyde de zinc qui s'unit à l'acide sulfureux; l'hydrogène à l'état naissant réduit l'acide sulfureux en produisant de l'acide sulfhydrique qui, en réagissant sur le sulfite, donne de l'hyposulfite de zinc.

Le sulfite de zinc est peu soluble; il cristallise facilement; sa formule est : ZnO.SO<sup>2</sup>,2HO.

L'hyposulfite de zinc est peu stable; il se décompose sous les plus légères influences.

#### Carbonate neutre de zinc (ZnO,CO2).

Ce sel se rencontre dans la nature en petits cristaux et souvent en masses amorphes; il est connu par les minéralogistes sous les noms de snithsonite, calamine.

Le carbonate de zinc est souvent mélangé au silicate de zinc, au carbonate de fer.

Le carbonate de zinc se prépare en décomposant à la température de 150° le chlorure de zinc par le carbonate de chaux ou le bicarbonate de soude; il constitue une poudre blanche, anhydre, composée de cristaux extrêmement petits, et très-décomposable par les acides.

#### Carbonate de zinc basique.

Lorsqu'on traite une dissolution d'un sel de zinc par un carbonate alcalin, on obtient un précipité qui a pour formule : (ZnO)<sup>5</sup>, (CO<sup>2</sup>)<sup>2</sup>,3HO.

Ce carbonate insoluble dans l'eau pure est légèrement soluble dans de l'eau chargée d'acide carbonique; on peut le considérer comme formé par l'union de deux équivalents de carbonate neutre de zinc avec trois équivalents d'hydrate d'oxyde de zinc; la formule est alors : (ZnO.00<sup>3</sup>)<sup>2</sup>, (ZnO.HO)<sup>3</sup>.

Le carbonate de zinc soumis à l'action de la chaleur perd son cau en même temps que son acide carbonique et laisse un résidu d'oxyde de zinc.

#### Phosphates de zinc.

Le phosphate de zinc obtenu en précipitant un sel de zinc par le phosphate neutre de soude est blauc, léger, amorphe, insoluble dans l'eau et soluble dans un excès d'acide phosphorique.

Le phosphate de zinc tribasique : (ZnO)<sup>3</sup>, PhO<sup>5</sup>, est un précipité blanc, gélatineux, qui devient peu à peu grenu.

#### Acétate de zinc.

L'acétate de zinc est un sel incolore, inodore, d'une saveur amère et styptique, qui cristallise en lames hexagonales; il est très-soluble dans l'eau.

Il contient beaucoup d'eau de cristallisation.

On le prépare en traitant l'hydrocarbonate de zinc par l'acide acétique, faisant évaporer et cristalliser. On peut encore le préparer en saturant l'acide acétique par de l'oxyde de zinc.

Ce sel est peu employé en médecine aujourd'hui. On le recommandait autrefois comme astringent en collyres et en injections; à l'intérieur on l'employait comme émétique et antispasmodique comme le sulfate de même base.

#### MINERAIS DE ZINC.

Le zinc se trouve sous plusieurs états dans la nature. On le trouve à l'état de zinc oxydé, de silicate, d'aluminate, de sulfure. de carbonate de zinc. Je dirai quelques mots de chacun de ces composés naturels. Deux d'entre eux, le carbonate et le sulfure, sont assez abondants et sont employés depuis longtemps à l'extraction du zinc; le silicate se trouve aussi en grande quantité, mais, comme il est irréductible par le charbon, il ne pent pas servir à la fâbrication du zinc par les procédés employés actuellement.

#### A luminate de zinc.

Spinelle zincifère. — Ce composé naturel est très-rare, on l'a tronvé en petits octaèdres réguliers, opaques et verdâtres; il est infusible au chalumeau, mais il fond avec le borax en un verre qui est vert à chaud et incolore à froid; il est formé principalement d'alumine et d'oxyde de zinc, et il contient de petites quantités d'oxyde de fer, de magnésie et de silice.

#### Zinc oxydé.

Brucite, franklinite. — On désigne sous les noms de brucite et de franklinite deux minerais de zine qui constituent la partie principale d'un bane métallifère très-épais et fort éte. Ju qui se trouve dans le New-Jersey aux États-Unis. La brucite et la franklinite s'y trouvent ensemble, mais on les distingue facilement par la couleur ainsi que par la composition.

La brucite est d'un rouge orangé foncé; elle est en grains amorphes irrégulièrement disséminés dans la masse minérale; sa cassure est éclatante; elle est transparente en écailles minces. On la réduit facilement en poudre; cette poudre est d'un beau ronge orangé; à l'air la brucite se recouvre d'une poussière blanche nacrée qui paraît formée de carbonate de zinc et de carbonate de manganèse; ce minéral se dissout facilement à froid dans les acides.

La brucite est composée de :

Oxyde de zinc ZnO	88
Socaniovedo do monconhea Ma203	4.9

La franklinite est d'une couleur brun foncé; sa poudre est d'un rouge-brun intense; elle est magnétique. L'acide ehlorhydrique l'attaque peu à froid; elle se compose de :

Peroxyde de fer Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ······	66
Sesquioxyde de manganèse Mu <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	16
Oxyde de zinc ZnO	18

#### Silicate de zinc.

La nature nous offre deux variétés de silicate de zinc : le silicate anhydre et le silicate hydraté.

Le silieate anhydre a été trouvé seulement jusqu'à présent dans les dépôts de calamine de la Vicille-Montagne, dans le Limbourg et dans la mine de Franklin aux États Unis; il cristallise en prismes hexaèdres réguliers; il est translucide et verdâtre; il est infusible et inaltérable par le carbone à une très-haute température; il contient une certaine quantité d'oxyde de manganèse.

Le silicate hydraté que les minéralogistes connaissent sous le nom de calamine électrique est une substance bien plus commune que la précédente; elle est blanchâtre, jaunâtre ou bleuâtre; elle cristallise en prismes à quatre ou six faces. Cette substance s'électrise si facilement par une petite variation de température, qu'ou a cru qu'elle était naturellement électrique; mais le fait est qu'elle ne le devient que par un changement de température en plus ou en moins; elle donne de l'eau à la calcination et est infusible au feu.

Les acides l'attaquent faeilement en donnant un dissoluté d'oxyde de zine et un dépôt de silice en gelée. Le silicate de zine se rencontre presque partout où se trouve le carbonate de zine.

#### Sulfure de zinc.

Blende. -- La blende est un minéral d'un aspect très-varié. La plus pure est transparente et d'un jaune de soufre, mais le plus souvent elle est d'un brun-rouge ou verdâtre et même noire, tantôt translucide, tantôt opaque, jouissant quelquefois d'un éclat très-vif. La cassure est lamelleuse, fibreuse ou grenue. La blende peut être dure ou fragile; sa densité varie de 3,8 à 4. Elle est souvent cristallisée en tétraèdres, octaèdres ou de dodécaèdres; elle est infusible et se transforme en oxyde de zine par le grillage.

La blende est une substance de filon qui accompagne ordinairement le sulfure de plomb, mais qui se trouve aussi en filons isolés.

On l'exploite dans quelques localités pour la fabrication du zinc, notamment en Angleterre et sur les bords du Rhin.

La blende est sonmise à une préparation mécanique très-soignée, non-seulement pour enlever les gangues ou matières pierreuses, mais encore pour la séparer de la galène ou sulfure de plomb qu'elle contient et dont la présence déterminerait bientôt l'usure des pots, des moufles, des cornues dans lesquels s'opère la réduction.

#### Carbonate de zinc.

Calamine. — Le carbonate de zinc ou calamine est le plus abondant de tous les minerais de zinc, et, jusqu'à ces dernières années, il a été presque exclusivement employé à la fabrication du zinc métallique et du laiton. Ses cristaux sont blancs on jaunâtres, d'un éclat vitreux et perlé, transparents on opaques, et dérivent d'un rhomboèdre.

La nature nous offre ce carbonate tantôt sec, tantôt hydraté, tantôt uni au silicate de zinc, tantôt enfin mélangé au carbonate de fer ou de manganèse: toutes ces variétés sont confondues sous le nom de calamine. La calamine mélangée d'oxyde de fer est colorée en jaune, en brun ou en rouge; on est alors exposé à la confondre avec certains minerais de fer. Elle se dissout avec effervescence dans les acides.

C'est dans les terrains intermédiaires, dans ceux qui sont formés

de calcaire et de schiste que l'on rencontre les premiers gites de carbonate de zine. Les principaux gites de calamine sont situés entre Aix-la-Chapelle et Liége; ils alimentent les usines de la Vieille-Montagne. Dans le pays de Liége, il en existe un dépôt encaissé entre deux banes de schiste quartzeux, long de 500 mètres, large de 30, et d'une profondeur inconnue. On en extrait annuellement plus de 750 milliers de kilogrammes de calamine. On cite encore les mines de Tarnowitz, qui alimentent les usines de la Haute-Silósie.

Tantôt on soumet la calamine à un cassage et à un triage à la main (Vieille-Moutagne), tautôt on lui fait subir une préparation mécanique complète.

Avant d'être réduite, la calamine est toujours exposée pendant plusieurs mois à l'influence des ageuts atmosphériques qui la débarrassent des pyrites et des corps argileux avec lesquels elle se trouve mélangée.

#### EXTRACTION DU ZINC.

Parmi les minerais de zinc que je viens de citer, il en est deux seulement qui sont employés pour l'extraction du zinc : ce sont la calamine et la blende.

Bien que la composition de la calamine diffère essentiellement de celle de la blende, c'est cependant par le même traitement qu'on en tire le zinc.

Le traitement métallurgique qu'on leur fait subir comprend deux opérations bien distinctes: 1º la calcination ou le grillage du minerai; 2º la réduction de l'oxyde de zine produit dans des appareils distillatoires convenablement disposés.

On calcine la calamine pour chasser l'eau et l'acide carbonique qu'elle contient. En Belgique, cette opération s'exécute dans des fours coulants semblables à des fours à chaux; en Angleterre, cette calcination se fait dans des fours à réverbère, où l'on brûle de la houille.

t.e grillage de la blende a pour but de ramener ce sulfure à l'état d'oxyde, mais on n'y arrive qu'après plusieurs opérations. On fait d'abord subir à la blende en morceaux un premier grillage pour la désagréger et chasser la plus grande partie du soufre qu'elle contient. Ce grillage s'exécute dans des fours chauffés au bois, à la houille ou dans des fours coulants à cuisson continue. Le soufre contenu dans la blende permet de n'user de combustible qu'au commencement de l'opération. En chargeant les fours avec de la blende et un peu de nitre, on peut, avec le mélange gazeux qui se dégage, fabriquer de l'acide sulfurique; la blende grillée une première fois est pulvérisée et grillée de nouvéau dans un four à réverbère.

Le minerai, ramené par le grillage ou la calcination à l'état d'oxyde, est mèlé avec son volume de coke ou de houille concassée, puis chargé dans des vases où s'opère la distillation.

Dans toutes ces opérations, on perd toujours une certaine quantité de zine; il est probable que celui-ei reste en partie à l'état de silicate en raison de la quantité plus ou moins grande de silice que les minerais contiennent. L'addition d'une base alcaline telle que la chaux, la potasse, peut servir à prévenir cet inconvénient.

Plusieurs méthodes sont employées pour la réduction de l'oxyde de zinc obtenu par le grillage de la blende ou la calcination de la calamine; ces diverses méthodes peuvent être ramenées à deux qui portent les noms de distillation per ascensum et distillation per descensum.

Méthode anglaise. — C'est par la distillation per descensum qu'on se procure le zinc, en Angleterre, dans les mines de Bristol, de Birmingham.

La calamine, dont on a séparé la galène, par le triage, est calcinée avant d'être mise dans les fours de réduction. Ces fours sont rectaugulaires ou rouds; on chauffe le minerai dans des pots ou creusets placés sur une banquette au milieu de laquelle se trouve le foyer. Ces creusets composés d'argile réfractaire et de débris de vieux creusets, sont percés à leur base et traversés par un tube de fer passant par une ouverture pratiquée dans la banquette. Après avoir préalablement bouché avec un tampon de bois le trou inférieur du creuset, on remplit celui-ei de minerai et de charbon et on le ferme hermétiquement au moyen d'un couverele. Pendant l'opération le tampon de bois se charboune, mais le cylindre de charbon qui reste suffit pour empècher le mélange de s'écouler par cet orifice. Le zinc réduit distille, et vient se condenser en grappes dans le tube de fer et dans une allonge verticale de fonte qu'on place au-dessous. On le fait tomber de temps en temps avec une tige de fer. Un four de six pots produit 130 kilogrammes de zinc en vingt-quatre heures.

Méthode belge. — En Belgique, les fours de réduction renferment ordinairement huit rangées de cornues cylindriques. Les cornues sont placées dans le four de manière à présenter une inclinaison en avant. On ferme l'ouverture des cornues d'abord par des tubes coniques de fonte, puis par des allonges de tôle que l'on emmanche sur l'extrémité des tubes de fonte. Chaque opération dure vingtquatre heures: pendant ce temps on fait quatre coulées en enlevant senlement les allonges et en raclant les tubes de fonte pour faire tomber le zinc qui s'est condensé à leur base et que l'on coule dans des lingotières. La méthode belge n'est donc autre chose qu'une distillation per ascensum. Chaque four produit moyennement par vingt-quatre heures 300 kilogrammes de zinc. Une charge se compose de 500 kilogrammes de calamine et de 250 kilogrammes de charbon, ce qui fait à peu près un volume égal des deux matières.

La fabrication des cornues doit être très-soignée, car on en casse des quantités considérables; leur pâte se compose de parties égales d'argiles cuite et d'argile crue; uu mélange inégal, une dessiccation trop rapide rendent les cornues porcuses et font qu'elles se recouvrent extérieurement, pendant l'opération, d'une croûte cristalline d'oxyde de zinc qui intercepte en quelques points le passage de la flamme

Méthode silésienne. — En Silésie, de même qu'en Belgique, on se sert de la distillation per ascensum; on y traite toujours la câlamine préalablement grillée. La réduction du minerai s'opère dans des monfles reposant à plat sur les deux côtés du four de réduction; les fours de réduction renferment en général cinq moufles.

La partie antérieure de chaque moufle est fermée par une plaque d'argile cuite présentant deux ouvertures; l'une par laquelle on enlève les résidus et qui est foujours houchée avec un tampon d'argile; l'autre supérieure qui reçoit une allonge horizontale de terre à laquelle on adapte une seconde allonge verticale qui communique avec un récipient.

Lorsque les moufles sont chargées ou les soumet dans le four de réduction à une haute température; dans le commencement de l'opération, le col des moufles étant encore froid, une partie du zinc se condense dans le col même et l'obstrue; il est alors nécessaire de le nettoyer de temps en temps, sans quoi les moufles créveraient bientôt. Dans le courant de l'opération, au contraire; la température s'élevant, le col s'échauffe, et une partie des vapeurs de zinc arrivant dans le récipient brûle avec flamme et se convertit en oxyde.

Dans cette opération ou obtient donc du zine mèlé d'oxyde. Il reste dans les moufles des résidus à demi fondas qu'en doit retirer avant de faire une nouvelle charge. Chaque opération dure vingtquatre heures et produit par four de 20 moufles 180 kilogrammes de zine environ.

Le zinc mélangé d'oxyde qu'on a obtenu de sá distillation doit ètre soumis à la fusion pour être purifié et coulé en forme convenable au commerce.

C'est par ces divers procédés qu'on fabrique les 70,000 tonnes de

zinc qu'en estime être consommées chaque année dans le monde entier.

Quand on pense que ce métal n'est connu que depuis le siècle dernier et qu'il y a à peine quelques années qu'il est employé pour la fabrication du fer galvanisé, pour les toitures, la fabrication d'ustensiles divers, on a lieu de croire que la consommation n'en pourra qu'augmenter. Jusqu'à présent le produit de la France est peu important.

Les usines les plus considérables sont dans la haute Silésie; ce sont elles qui donnent plus du tiers de la consommation générale. Le reste est fabriqué en Belgique, en Pologne, en Prusse, en Angleterre.

# Impuretés du zinc commercial.

Lorsqu'on dissout le zinc commercial dans des acides étendus, une matière noire reste pour résidu, quelquefois nageant, quelquefois se déposant dans le liquide. La couleur de ce résidu et sa légèreté apparente l'ont fait considérer pendant longtemps comme étant de nature charbonneuse.

Ce résidu, après plusieurs analyses faites sur divers échantillons de zinc, a été trouvé composé en grande partie de plomb; le carbone, le cuivre, l'étain, le fer et l'arsenie ne s'y retrouvent qu'en une trèsminime quantité et constituent, la plupart du temps, des impuretés accidentelles.

#### EXAMEN COMPARATIF DES DIVERS ZINCS DU COMMERCE.

On ne trouve ordinairement, dans le commerce que les zincs de Silésie et de Belgique; les zincs français, anglais et américains sont consommés dans le pays même de production.

Zinc de Silésie. — Ce zinc est extrait en majeure partie des carbonate et silicate de zincs naturels, minerais qui fournissent un métal très-pur; mais lorsqu'on travaille des mocrais renfermant de la blende ou si l'on mélange au minerai de l'oxyde de zine obtenu comme p: oduit secondaire dans d'autres opérations métallurgiques, alors le zine qui en résulte peut être arsenical.

Les ziues d'Allemagne contiennent le plomb comme impureté prédominante; ils renferment souvent aussi des quantités notables de cadminu. On y trouve également du soufre et quelquefois de l'arsenie, mais en très-faible proportion.

Zinc de Betgique. — Les zines de Belgique présentent une notable différence dans leur purcté; le minerai est généralement un mélange de carbonate et de silicate de zine; il produit un zine excellent, ne renfermant que fort peu de plomb et aucune trace d'arsenie.

On rencontre cependant des zines de Belgique qui sont arsénifères; la présence de l'arsenie est due sans doute à la blende qui accompagne quelquefois le carbonate et le silicate de zine.

Zinc d'Angleterre. Ètaut préparé en grande partie avec des blendes, le zine d'Angleterre est plus impur que les autres; il contient beaucoup de plomb et d'arsenie.

Zinc d'Amérique. — Le zine d'Amérique est produit par l'oxyde rouge naturel mélangé de franklinite. Ce zine contient très-pen de plomb, mais, en revanche, il contient une proportion notable d'arsonie.

Il existe dans le commerce un autre zinc d'Amérique, mais d'une pureté excessive. Ce zinc se dissout dans les acides étendus sans laisser de résidus appréciables; il ne contient ni plomb. ni arsenic; on le retire d'un silicate de zinc hydraté. Cependant les usines qui le produisent livrent quelquefois des échantillons de ce zinc qui contiennent des traces d'arsenic. Voici quelle en est la cause : dans ces nsines, outre le zinc métallique, on fabrique aussi de l'oxyde de zinc. Pour cette dernière préparation, on emploie le

minerai le plus impur, pouvant renfermer de la blende et de la pyrite; de temps à autre, les croûtes qui recouvrent le four d'oxyde de zinc sont traitées pour en retirer le zinc métallique, et c'est ce zinc qui peut être arsénifère, tandis que la grande masse de zinc produite dans ces usines est presque chimiquement pure.

## Laminage du zinc.

Le laminage du zinc, que l'on regardait autrefois comme une opération difficile, s'exécute aujourd'hui avec beaucoup de succès dans un grand nombre d'usines.

Le zinc que l'on emploie pour le laminage est en grande partie tiré de Silésie. Ce zinc est d'abord fondu et coulé en lingots dans un but d'épuration; les conches supérieures sont les plus pures, les conches inférieures renferment ordinairement du fer, du plomb et des matières nuisibles au laminage.

La fusion du zinc s'opère quelquefois dans des chandières de fonte très-épaisses, mais ces chaudières sont rapidement attaquées par le zinc et se changent en un alliage de zinc et de fer; d'un autre côté, le zinc se charge d'une petite quantité de fer qui unit à son laminage. A cause de ces inconvénients, il est mieux d'opérer la fusion dans des fours à réverbère dont la sole est d'argile réfractaire. Le zinc fondu dans ces fours se reud dans un bassin de réception où on le puise pour le confer en lingots et en plaques.

Ces plaques sont d'abord dégrossies sous le laminoir puis réchauffées avec précaution dans des fours à réverbère chauffés par les flammes perdues du four à fondre le zine; parvennes à la température de 120° à 450°, elles sont repassées sons le laminoir; il faut avoir soin de tenir la température des plaques entre ces deux limites, car en deçà ou au delà, le zine devient cassant.

#### Essais des minerais de zinc.

Les minerais de zinc dont il est utile de faire l'essai peuvent se diviser en trois classes :

1° Les minerais dans lesquels l'oxyde n'est pas combiné à la sílice : la brucite, la franklinite, le carbonate de zine anhydre, l'hydrocarbonate de zine, les cadmies;

2° Les minerais de zinc dans lesquels le zinc est oxydé et uni en totalité on en partie à la silice; ce sont : la calamine électrique, le silicate de zinc anhydre, les calamines communes;

3° Les minerais de zinc dans lesquels le zinc est combiné en tout ou en partie au soufre; par exemple les blendes, les oxysulfures de zinc.

Les essais se font de deux manières, soit par voie sèche, soit par voie humide.

Essai par voie sèche. — Pour analyser par voie sèche les minerais oxydés et non silicatés, on les mête avec du charbon et on les introduit dans une cornue de terre dont le col incliné communique avec une allonge de verre dans laquelle vient se condenser une grande partie des vapeurs de zinc. On chanffe la cornue jusqu'au rouge blanc, on la maintient pendant quelque temps à cette température et on la laisse refroidir. Pour apprécier la quantité de zinc qui s'est produite, on casse la cornue et on détache le métal qui adhère aux parois; on le traite par l'acide azotique; on traite aussi par le même acide le zinc et l'oxyde de zinc qui se sont condensés dans le col de la cornue et dans l'allonge; l'azotate de zinc ainsi formé est évaporé à siccité, et le résidu calciné au rouge donne l'oxyde de zinc. Le poids de cet oxyde fait connaître le poids du zinc que contenit le minerai.

On essaye encore les minerais de zine au moyen de la méthode suivante. On grille le minerai jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids, on le pèse, on le mête avec du charbon et on le calcine à l'abridu contact de l'air. Dans ces circonstances le zine se réduit et se volatilise. Quand la totalité du zine est partie, on expose le résidu à l'air pour brûler l'excès de charbon et oxyder le fer qui a été réduit. On rétablit ainsi les circonstances primitives, et le minerai se retrouve tel qu'il était après le grillage, moins l'oxyde de zine. Alors on pèse, et la différence entre le poids primitif et le second représente la quantifé de zine contenue dans le minerai.

Ce dosage par différence présente l'inconvénient de tous ces dosages; il fait porter sur la substance qu'on recherche toutes les causes d'errent; un grillage imparfait, la nature du minerai qui retient obstinément de l'eau ou de l'acide carbonique, les projections et toutes les causes de perte de matière se traduisent en anginentation de la quantité de métal.

Lorsque le minerai est un silicate de zinc, comme ce sel n'est pas réductible par le charbon, il le faut mèler avec un réductif et un fondant; on le chauffe alors avec une partie de flux noir et 1/6 de charbon et on continue comme nons l'avons indiqué plus haut pour les oxydes.

Les minerais de zine sulfuré sont d'abord soumis à un grillage complet et réduits ensuite par le charbon; on doit, vers la fin de l'opération, donner un coup de fen pour décomposer le sulfate qui aurait pu se former.

Ces essais par voie sèche ne comportent pas une grande précision. Lorsqu'on veut déterminer exactement la quantité de zinc contenu dans un minerai, on doit avoir recours aux procédés suivants ou procédés par voie humidé.

Essai par voie humide. — Pour analyser les calamines par voie hu mide, on les place dans une petite cornue en porcelaine à laquelle on adapte un tube rempli de chlorure de calcium; on chauffe au rouge et on pèse ensuite séparément la cornue et le tube qui ont ête pesés avant l'expérience; l'augmentation de poids du tube à chlo-

rure de calcium donne le poids de l'eau contenue dans le minerai. la perte de poids éprouvée par la cornue représente le poids de l'eau et de l'acide carbonique; comme on connaît déià le poids de l'eau, il est facile de déduire le poids de l'acide carbonique. On dissout alors le résidu de cette calcination dans un excès d'acide chlorhydrique, on évapore et on reprend par l'eau. La silice pe se dissout pas et peut être recueillie sur un filtre; la liqueur filtrée est alors traitée par l'ammoniaque en excès; ou recueille le précipité qui contient ordinairement des oxydes de plomb, de fer, de manganèse, de l'alumine : la liqueur renferme de l'oxyde de zine et quelquefois de l'oxyde de cuivre en dissolution; on y fait alors passer un courant d'acide sulfhydrique qui précipite le cuivre à l'état de sulfure; on filtre et la liqueur ne contient plus alors que du zinc; on précipite le zinc par un excès de carbonate de soude; ce précipité calciné donne pour résidu de l'oxyde de zinc qui sert à calculer la proportion de zine contenu dans le minerai.

Quand on veut essayer la blende, on en prend une partie et on la traite par trois ou quatre parties d'acide azotique dont on élève doucement la température. Ou décaute la dissolution et on fait bouillir le résidu avec un peu d'eau régale; on rassemble ce résidu sur un filtre et on le lave; il se compose ordinairement de sulfate de plomb, de silice et de soufre.

La liqueur acide renferme de l'acide sulfurique, du zinc, du cuivre, de l'étain, du fer, du manganèse: on peut y éviter la présence des bases terreuses en purifiant la blende par l'acide chlorhydrique un peu affaibli avant de la soumettre à l'analyse; à l'exception de l'acide sulfurique qui se dose par le chlorure de barium, son analyse rentre dans les procédés appliqués aux calamines.

# PRÉPARATIONS

# OXYDE DE ZINC PAR VOIE SÈCHE. - FLEURS DE ZINC.

(Oxydum zincicum igne paratum.)

Zinc exempt d'arsenic. . . . . . 500 grammes.

Introduisez-le dans un creuset d'un litre au moins de capacité, que vous disposerez dans un fourneau sous un angle de 45° et que vous ne couvrirez qu'imparfaitement de manière à laisser accès à l'air. Portez la température au rouge; le zine fond d'abord, puis il se volatilise, s'oxyde et vient se déposer dans la partie supérieure du creuset sous forme de flocons lanugineux. Enlevez l'oxyde à mesure qu'il se forme, soit à l'aide d'une petite cuiller de fer, soit à l'aide d'un morceau de fil de fer disposé en forme de fourchette. Laissez-le refroidir, puis conservez-le dans un flacon fermé.

Il faut avoir soin dans cette opération de ne pas découvrir trop complétement le creuset, pour éviter que la majeure partie de l'oxyde ne se répande dans l'air en filaments blanes; lorsqu'on a enlevé avec l'oxyde un peu de métal non oxydé, ce dernier brûle, avec une légère flamme après sa sortie du creuset et maintient l'oxyde en incandescence pendant quelques instants; dans ce cas, l'oxyde retient toujours quelques particules métalliques, qu'il est nécessaire de séparer par le moyen d'un tamis.

Il arrive fréquemment que les premières portions d'oxyde qui se produisent sont colorées en jaune rougeâtre; on doit les mettre de côté et ne conservèr le produit que lorsqu'il est parfaitement blanc.

L'oxyde de zinc doit être entièrement soluble, sans effervescence, dans l'acide chlorhydrique; cette dissolution doit donner,

Besson.

avec l'ammoniaque sun précipité blanc, complétement soluble dans un excès de cet alcali.

#### CHLORURE DE ZINC.

(Chloruretum zincicum.)

Transformez le zinc en chlorure en faisant réagir à froid sur ce métal l'acide chlorhydrique étendu de deux fois son volume d'eau.

Lorsque tout dégagement de gaz aura cessé, il devra rester une petite quantité de métal non dissous; décantez le liquide après repos et introduisez-le dans un vase de forme allongée; faites passer à travers cette dissolution un courant de chlore, en ayant soin d'agiter de temps à autre le liquide. En peu de temps le chlorure ferreux est transformé en sel ferrique; versez alors la solution dans des capsules, et chauffez de façon à dégager tout l'excès de chlore.

Dans cette dissolution portée à l'ébullition, ajoutez par fractions de l'oxyde de zine, 1 centième environ du poids du zine; le chlorure ferrique est transformé en chlorure de zine, et l'oxyde ferrique mis en liberté se dépose complétement; les liqueurs, séparées du précipité par décantation et soumises s'il est besoin à la filtration sur l'amianto, sont évaporées jusqu'à ce qu'on puisse les couler en plaques.

Ce composé étant très-déliquescent, devra être conservé dans des flacons à large orifice et bien fermés à l'émeri.

La solution de chlorure de zinc qui est employée pour les injections cadavériques se prépare de la manière suivante :

Chlorure de zinc fondu. . . . . 100 grammes.

Faites dissoudre en ajoutant à l'eau distillée la quantité stricte-

ment nécessaire d'acide chlorhydrique concentré (environ 3 gr.) pour dissoudre l'oxyde de zinc que contient toujours le chlorure anhydre fondu; conservez dans un flacon bouché. Ce liquide marque 4,33 au densimètre.

#### CYANURE DE ZING

(Cyanuretum zincicum.)

Sulfate de zinc pur...... 100 grammes.

Cyanure de potassium..... q. s.

Dissolvez séparément chacun de ces deux sels dans l'eau distillée; versez peu à peu la solution de cyanure alcalin dans celle de sulfate de zinc; agitez continuellement avec une baguette de verre. Laissez déposer; décantez, délayez dans de nouvelle eau et continuez les lavages avec l'eau distillée bouillante. Laissez égouter; placez ensuite le filtre sur des doubles de papier non collé; enlevez avec une carte de corne le précipité encore un peu humide et achevez la dessiccation sur une assiette à l'étuve.

#### SULFATE DE ZINC CRISTALLISÉ.

Sulfate zincique, vitriol blanc, couperose blanche.

(Sulfas zincicus in cristallos concretus.)

Zinc pur en greuailles...... 200 grammes. Acide sulfurique purifié à 1,84. 250 —

Mettez dans une capsule de porcelaine l'eau et l'acide et ajoutez-y la grenaille de zinc. Lorsque l'effervescence aura complétement cessé, filtrez la liqueur; faites évaporer et cristalliser par refroidissement.

Le sulfate de zinc cristallise en prismes rhomboïdaux droits, incolores, d'une saveur styptique, renfermant 43,8 pour 100 d'each de cristallisation. Il n'est ni efflorescent ni déliquescent dans l'état ordinaire de l'air atmosphérique. L'eau en dissout les deux cinquièmes de son poids à la température de + 20°. La dissolution doit donner un précipité d'un blanc pur, lorsqu'on y verse quelques gouttes de cyanure ferroso-potassique.

# ACÉTATE DE ZINC.

(Acetas zincicus.)

Faites dissoudre séparément le sulfate de zinc et le carbonate de soude dans la quantité d'eau nécessaire. Mêlez les deux liqueurs dans une grande capsule, à la température de l'ébullition. Laissez déposer le carbonate de zinc qui s'est produit; décantez la liqueur surnageante; lavez le dépôt à plusieurs reprises avec de nouvelle eau distillée; puis versez-y la quantité d'acide acétique nécessaire pour en opérer la dissolution. Concentrez cette dissolution par la chaleur el abandonnez-la dans un lieu tranquille. Elle laissera déposer par refroidissement des paillettes cristallines d'acétate de zinc.

L'acétate de zinc est un sel incolore, inodore, d'une saveur styptique. Il est très-soluble et contient 26,70 pour 100 d'eau de cristallisation.

## POUDRE DE SCILLE.

(Pulvis scillæ.)

Squames de scille..... q. v

Faites sécher à l'étuve, pilez promptement dans un mortier de fer et passez au tamis de soje.

La poudre de seille attire fortement l'humidité de l'air ; il faut la remettre à l'étuve après sa préparation et la renfermer dans des bocaux bien secs et de petite capacité.

# EXTRAIT ALCOOLIQUE DE SCILLE.

(Extractum scillæ alcoole paratum.)

Faites macérer pendant dix jours les sqames de seille dans les trois quarts de l'alcool; passez avec expression, filtrez. Versez sur le marc le reste de l'alcool et après trois jours, exprimez de nouveau et filtrez. Réunissez les teintures. Distillez au bain-marie pour en retirer toute la partie spiritueuse et évaporez jusqu'en consistance d'extrait mou.

#### MIEL SCILLITIOUE. - MELLITE DE SCILLE.

(Mellitum scilliticum.)

Faites infuser la scille dans l'éau pendant douze heures ; passez avec expression; laissez déposer; décantez; ajoutez le miel à la liqueur; faites cuire jusqu'à ce que le mellite bouillant marque 4,27 au densimètre. Clariflez à la pâte de papier et passez.

#### TEINTURE DE SCILLE.

(Tinctura de scillà.)

Squames sèches de scille..... 100 grammes.

Faites macérer pendant dix jours; passez avec expression et filtrez.

# VINAIGRE SCILLITIQUE.

(Acetum scilliticum.)

Squames sèches de scille..... 100 grammes.

Vinaigre blanc..... 1200 -

Pulvérisez grossièrement les squames de scille, mettez-les dans un matras avec le vinaigre, faites macérer pendant huit jours, en agitant de temps en temps. Passez avec expression et filtrez.

Vu et permis d'imprimer,

Le Directeur de l'Ecole de pharmacie,

BUSSY.

Bon d imprimer,

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

A. MOURIER.



A. PARENT, imprimeur de la Faculté de Médecine, rue Mr-le-Prince, 31.